

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-214219

(43)Date of publication of application : 06.08.1999

(51)Int.Cl.

H01F 10/10

C22C 38/00

C23C 14/06

C23C 14/34

H01F 41/18

(21)Application number : 10-029101

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 27.01.1998

(72)Inventor : HIDAKA TETSUYA
FUKUNO AKIRA

(54) THIN FILM MAGNET AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide high magnetic characteristics at a low cost, by forming a hard magnetic phase and a soft magnetic phase, which mutually adjoin in a film inner direction, by physical vapor phase deposition.

SOLUTION: A thin film magnet includes a hard magnetic phase which contains a rare earth element, and a soft magnetic phase which contains Fe and/or Co. A hard magnetic phase constituting element and a soft magnetic phase constituting element are deposited on a board by using physical vapor phase deposition. As the physical vapor phase deposition, sputtering is preferable. At that time, the temperature of the board is preferably at 300-800° C. The average crystal grain diameter of the soft magnetic phase is preferably 5-60 nm, and the average crystal grain diameter of the soft magnetic phase is preferably 5-50 nm. Furthermore, the axis of easy magnetization of the soft magnetic phase is preferably oriented. The thin film magnet has a coercive force of 3 kOe or more and a maximum energy product of 12 MGOe or more.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-214219

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月6日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
H 0 1 F 10/10		H 0 1 F 10/10
C 2 2 C 38/00	3 0 3	C 2 2 C 38/00 3 0 3 D
C 2 3 C 14/06		C 2 3 C 14/06 T
14/34		14/34 P
H 0 1 F 41/18		H 0 1 F 41/18
審査請求 未請求 請求項の数14 F D (全 9 頁)		

(21) 出願番号	特願平10-29101	(71) 出願人	000003067 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(22) 出願日	平成10年(1998) 1月27日	(72) 発明者	日高 徹也 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
		(72) 発明者	福野 亮 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 石井 陽一

(54) 【発明の名称】 薄膜磁石およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 安価で、しかも磁石特性の高い薄膜磁石を提供する。

【解決手段】 希土類元素を含有する硬質磁性相と、Feおよび/またはCoを含有する軟質磁性相とを含み、膜面内方向において互いに隣接する硬質磁性相と軟質磁性相とが存在し、スパッタ法などの物理的気相堆積法により形成されたものである交換スプリング薄膜磁石。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 希土類元素を含有する硬質磁性相と、Feおよび/またはCoを含有する軟質磁性相とを含み、膜面内方向において互いに隣接する硬質磁性相と軟質磁性相とが存在し、物理的気相堆積法により形成されたものである薄膜磁石。

【請求項2】 硬質磁性相の平均結晶粒径が5～500nmであり、軟質磁性相の平均結晶粒径が5～60nmである請求項1の薄膜磁石。

【請求項3】 厚さが0.01～300μmである請求項1または2の薄膜磁石。

【請求項4】 硬質磁性相の磁化容易軸が配向している請求項1～3のいずれかの薄膜磁石。

【請求項5】 保磁力が3kOe以上である請求項1～4のいずれかの薄膜磁石。

【請求項6】 最大エネルギー積が12MG0e以上である請求項1～5のいずれかの薄膜磁石。

【請求項7】 硬質磁性相がR（Rは、Yを含む希土類元素の少なくとも1種である）、T（Tは、Fe、またはFeおよびCoである）およびBを含有し、軟質磁性相がTを含有する請求項1～6のいずれかの薄膜磁石。

【請求項8】 硬質磁性相がR（Rは、希土類元素の1種以上であり、Smを必ず含む）、T（Tは、Fe、またはFeおよびCoである）およびNを含有し、軟質磁性相がTを含有する請求項1～6のいずれかの薄膜磁石。

【請求項9】 硬質磁性相がR（Rは、希土類元素の1種以上である）およびCoを含有し、軟質磁性相がCoを含有する請求項1～6のいずれかの薄膜磁石。

【請求項10】 表面に保護膜を有する請求項1～9のいずれかの薄膜磁石。

【請求項11】 請求項1～10のいずれかの薄膜磁石を製造する方法であって、物理的気相堆積法を利用し、硬質磁性相構成元素と軟質磁性相構成元素とを同時に基板上に堆積させる工程を有する薄膜磁石の製造方法。

【請求項12】 前記物理的気相堆積法がスパッタ法である請求項11の薄膜磁石の製造方法。

【請求項13】 前記スパッタ法において、表面に薄膜磁石が形成される基板の温度を300～800℃とする請求項12の薄膜磁石の製造方法。

【請求項14】 硬質磁性相構成元素と軟質磁性相構成元素とを同時に基板上に堆積させた後、300～800℃で熱処理を施す請求項11～13のいずれかの薄膜磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、極小サイズのモータなどに適用される薄膜磁石と、その製造方法とに関する。

【0002】

【従来の技術】 最近、加工技術の向上や、ミリサイズ以下のマイクロマシンの需要の高まりから、極めて小さなサイズのモータなどが必要とされるようになってきている。モータを小型化するためには、厚さが薄く、かつ単位体積あたりの性能が優れた磁石が必要とされる。

【0003】 薄い磁石の作製方法としては、例えば、焼結磁石を研削加工する方法、ゴム磁石をロールなどにより圧延加工する方法などが挙げられる。しかし、焼結磁石を研削する場合、機械的強度の低下、酸化や加工歪みによる特性劣化などの問題が生じるため、300μm程度以下の厚さとすることは困難である。一方、ゴム磁石は、磁石粉末をゴムや樹脂の中に分散した構成であり、磁石粉末の体積占有率が低いため、高特性が得られない。したがって、薄型化すると磁石特性の低下が著しく、実用に耐えなくなる。

【0004】 これに対し、特開平9-266113号公報では、従来の希土類磁石を上回る磁石特性が得られる交換スプリング磁石を、薄膜磁石に適用することを提案している。一般に交換スプリング磁石とは、磁化の大きい軟質磁性相と保磁力の大きい硬質磁性相とが、交換相互作用により磁氣的に結合することで、高エネルギー積が得られる磁石である。同公報では、このような交換スプリング磁石を薄膜化するために、それぞれ厚さ1～700nmの硬磁性層と軟磁性層とをスパッタ法により積層し、両者を交換結合させた複合構造としている。このように薄膜磁石を交換スプリング構造とすることにより、焼結磁石の研削による薄膜磁石や薄型ゴム磁石などに比べて磁石特性を高くすることができる。例えば、同公報の実施例2では、硬磁性層をSm（Co、Fe、Cu、Zr）₇とし、軟磁性層をFe-Coとして、保磁力*iHc* = 120kA/m（1.5kOe）、最大エネルギー積(BH)_{max} = 155kJ/m³（19.5MG0e）の磁石が得られており、実施例3では、硬磁性層をSm₂Fe₁₇N₃とし、軟磁性層をFeとして、保磁力*iHc* = 530kA/m（6.6kOe）、最大エネルギー積(BH)_{max} = 250.7kJ/m³（31.3MG0e）の磁石が得られており、実施例6の試料No.5では、硬磁性層をNd-Fe-Co-Al-Ga-B系組成とし、軟磁性層をFe-Coとして、保磁力*iHc* = 1070.8kA/m（13.4kOe）、最大エネルギー積(BH)_{max} = 207.5kJ/m³（25.9MG0e）の磁石が得られている。また、このように薄膜磁石の製造にスパッタ法を利用すれば、磁石を組み込む装置との一体化を接着などの手法を用いずに行えるため、工程の簡素化が可能である。

【0005】 しかし、軟磁性層と硬磁性層とをスパッタ法により積層することで交換スプリング磁石を実現する方法では、複数のターゲットを交互にスパッタする必要があるため、ターゲットの枚数が多くなり、また、スパッタ装置が高価になってしまうという問題がある。また、この方法では、軟磁性層と硬磁性層との界面の構造

を制御することが難しいので、高性能の薄膜磁石を安定して生産することが困難であるという問題もある。

【0006】ところで、特開平4-99010号公報にも、スパッタ法により希土類合金薄膜磁石を形成する方法が記載されているが、同公報には交換スプリング磁石についての記載はない。同公報の実施例において作製されている薄膜磁石は、Nd-Fe-B系およびPr-Fe-B系の希土類合金磁石である。この実施例において最も高い最大エネルギー積(BH)maxは14MG0eであり、そのときの希土類元素(R)含有率は18原子%である。一方、この実施例においてR含有率の最も低い値は9原子%であるが、このときの(BH)maxは8MG0eにすぎない。R₂Fe₁₄B中に占めるRの比率、すなわち化学量論組成におけるRの含有率は11.76原子%なので、同公報の実施例で作製されている希土類合金薄膜磁石では、R₂Fe₁₄Bに加え、これよりもRリッチな相が存在するときに(BH)maxが高くなり、これよりもRプアな相が存在するときに(BH)maxが低くなると考えられる。交換スプリング磁石では、硬質磁性相であるR₂Fe₁₄Bのほかα-Fe相などからなる軟質磁性相が比較的多量に存在するので、磁石全体の組成は化学量論組成に比べRプアとなるが、そのときの磁石特性はRリッチの場合よりも高くなる。したがって、同公報の実施例で作製している薄膜磁石は、交換スプリング構造とはなっていないことが明らかである。なお、同公報の実施例におけるR含有率が9原子%の薄膜磁石は、組成からみてα-Fe相が存在する可能性もあるが、それにもかかわらず交換スプリング磁石となっていないのは、硬質磁性相および軟質磁性相の少なくとも一方の結晶粒径が大きすぎるためと考えられる。

【0007】上記特開平4-99010号公報に記載された方法では、積層膜とする必要がないため、スパッタターゲットの枚数が少なく済み、スパッタ装置も単純な構造のものを使用できる。しかし、交換スプリング磁石ではないので、高磁気特性を得るためにはR含有率を高くしなければならず、原料コストが高くなってしまう。また、交換スプリング構造の薄膜磁石に比べ、理論的に期待される磁石特性も低い。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、安価で、しかも磁石特性の高い薄膜磁石を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(14)のいずれかの構成により達成される。

(1) 希土類元素を含有する硬質磁性相と、Feおよび/またはCoを含有する軟質磁性相とを含み、膜面内方向において互いに隣接する硬質磁性相と軟質磁性相とが存在し、物理的気相堆積法により形成されたものである薄膜磁石。

(2) 硬質磁性相の平均結晶粒径が5～500nmであり、軟質磁性相の平均結晶粒径が5～60nmである上記(1)の薄膜磁石。

(3) 厚さが0.01～300μmである上記(1)または(2)の薄膜磁石。

(4) 硬質磁性相の磁化容易軸が配向している上記(1)～(3)のいずれかの薄膜磁石。

(5) 保磁力が3k0e以上である上記(1)～(4)のいずれかの薄膜磁石。

(6) 最大エネルギー積が12MG0e以上である上記(1)～(5)のいずれかの薄膜磁石。

(7) 硬質磁性相がR(Rは、Yを含む希土類元素の少なくとも1種である)、T(Tは、Fe、またはFeおよびCoである)およびBを含有し、軟質磁性相がTを含有する上記(1)～(6)のいずれかの薄膜磁石。

(8) 硬質磁性相がR(Rは、希土類元素の1種以上であり、Smを必ず含む)、T(Tは、Fe、またはFeおよびCoである)およびNを含有し、軟質磁性相がTを含有する上記(1)～(6)のいずれかの薄膜磁石。

(9) 硬質磁性相がR(Rは、希土類元素の1種以上である)およびCoを含有し、軟質磁性相がCoを含有する上記(1)～(6)のいずれかの薄膜磁石。

(10) 表面に保護膜を有する上記(1)～(9)のいずれかの薄膜磁石。

(11) 上記(1)～(10)のいずれかの薄膜磁石を製造する方法であって、物理的気相堆積法を利用し、硬質磁性相構成元素と軟質磁性相構成元素とを同時に基板上に堆積させる工程を有する薄膜磁石の製造方法。

(12) 前記物理的気相堆積法がスパッタ法である上記(11)の薄膜磁石の製造方法。

(13) 前記スパッタ法において、表面に薄膜磁石が形成される基板の温度を300～800℃とする上記(12)の薄膜磁石の製造方法。

(14) 硬質磁性相構成元素と軟質磁性相構成元素とを同時に基板上に堆積させた後、300～800℃で熱処理を施す上記(11)～(13)のいずれかの薄膜磁石の製造方法。

【0010】

【作用および効果】前記特開平9-266113号公報記載の硬磁性薄膜は、硬磁性層と軟磁性層とをスパッタ法により交互に積層して交換スプリング構造とする。すなわち、同公報記載の硬磁性薄膜は、膜面に垂直な方向においてだけ硬質磁性相と軟質磁性相とが隣接する構造となる。

【0011】これに対し本発明では、交換スプリング構造の薄膜磁石を製造するに際し、硬質磁性相構成元素と軟質磁性相構成元素とを、基板上に同時に堆積させる。この方法を利用して得られる薄膜磁石の最終的な組織構造は、硬質磁性相と軟質磁性相とが膜内にほぼ均一に分

散したものとなる。すなわち、膜面内方向において互いに隣接する硬質磁性相と軟質磁性相とが存在することになる。このような組織構造により交換スプリング磁石としての特性が発現するので、上記特開平4-99010号公報記載の薄膜磁石よりも希土類元素使用量が少ないにもかかわらず、同等以上の磁石特性が得られる。

【0012】また、本発明では、前記特開平9-266113号公報に記載されたような積層構造とする必要がないので、例えばスパッタ法を利用する場合、ターゲット数が少なく済み、また、複数のターゲットを使用する場合でも交互にスパッタする必要がないので、スパッタ装置の構成が単純で済み、製造コストが低くなる。また、本発明では、スパッタ膜形成後の熱処理あるいはスパッタ時の基板加熱により、硬質磁性相と軟質磁性相とからなる複合組織を形成するため、両相の界面が滑らかとなる。これに対し、前記特開平9-266113号公報に記載されている方法、すなわち、軟質磁性相からなる層と硬質磁性相からなる層とをスパッタ法により積層する方法では、両相の界面を滑らかに形成するための条件が厳しいため、高磁石特性が得られるとしても、それを安定して得ることは難しい。

【0013】

【発明の実施の形態】 薄膜磁石

本発明の薄膜磁石は、希土類元素を含有する硬質磁性相と、Feおよび/またはCoを含有する軟質磁性相とを含む希土類交換スプリング磁石である。

【0014】高保磁力を得るためには、軟質磁性相の平均結晶粒径を好ましくは5~60nm、より好ましくは5~40nmとする。磁石中には結晶磁気異方性が高い硬質磁性相と飽和磁化が高い軟質磁性相とが存在し、軟質磁性相が微細であるため両相の界面が多くなって交換相互作用の効果が大きくなり、高保磁力が得られると考えられる。軟質磁性相の平均結晶粒径が小さすぎると飽和磁化が低くなってしまい、大きすぎると保磁力および角形性が低くなってしまう。

【0015】軟質磁性相と硬質磁性相との区別および各相の組成は、透過型電子顕微鏡による部分組成分析(TEM-EDX)により調べることができる。なお、軟質磁性相は一般に不定形である。

【0016】軟質磁性相の平均結晶粒径は、画像解析により算出する。まず、エッチング等を利用して測定用磁石片を作製し、その測定対象領域中に含まれている軟質磁性相について、結晶粒の数 n および各結晶粒の断面積の合計 S を、画像解析により算出する。そして、軟質磁性相の結晶粒1個あたりの平均断面積 S/n を算出し、面積が S/n である円の直径 D を平均結晶粒径とする。すなわち、平均結晶粒径 D は、

$$\text{式 } \pi (D/2)^2 = S/n$$

から求める。なお、測定対象領域は、 n が50以上となるように設定することが好ましい。

【0017】薄膜磁石中における軟質磁性相の割合は、好ましくは10~90体積%、より好ましくは10~80体積%である。軟質磁性相の割合が低すぎても高すぎても良好な磁石特性が得られにくくなり、特に最大エネルギー積が低くなりやすい。軟質磁性相の割合は、磁石断面の透過型電子顕微鏡写真を用いて、いわゆる面積分析法により求める。この場合、断面積比が体積比となる。

【0018】硬質磁性相の平均結晶粒径は、好ましくは5~500nm、より好ましくは5~100nmである。硬質磁性相の平均結晶粒径が小さすぎる場合には結晶性が不十分であり、高保磁力が得られにくい。一方、硬質磁性相の平均結晶粒径が大きすぎると、軟質磁性相との界面の面積が減少することにより交換相互作用が小さくなるので、残留磁束密度が小さくなり、また、角形比(H_k/H_{cJ})が低くなる。また、硬質磁性相の平均結晶粒径が大きすぎると、後述する希土類窒化磁石に本発明を適用する場合には窒化处理に要する時間が長くなるという問題が生じる。硬質磁性相の平均結晶粒径は、軟質磁性相の平均結晶粒径と同様にして算出する。

【0019】なお、上記 H_k は、磁気ヒステリシスループの第2象限において磁束密度が残留磁束密度の90%になるときの外部磁界強度である。 H_k が低いと高い最大エネルギー積が得られない。 H_k/H_{cJ} は、磁石性能の指標となるものであり、磁気ヒステリシスループの第2象限における角張りの度合いを表わす。固有保磁力 H_{cJ} が同等であっても H_k/H_{cJ} が大きいほど磁石中のミクロ的な保磁力の分布がシャープとなるため、着磁が容易となり、かつ着磁ばらつきも少なくなり、また、最大エネルギー積が高くなる。そして、磁石使用時の外部からの減磁界や自己減磁界の変化に対する磁化の安定性が良好となり、磁石を含む磁気回路の性能が安定したものとなる。

【0020】硬質磁性相は、磁化容易軸が配向しているものであることが好ましい。

【0021】磁石中には、上記した硬質磁性相および軟質磁性相に加え、他の相が含まれていてもよい。ただし、磁性をもたない異相の比率は、磁石全体の5体積%以下であることが好ましい。

【0022】磁石の厚さは、好ましくは300 μm 以下、より好ましくは100 μm 以下とする。磁石が厚すぎると、適用する機器の小型化が難しくなる。磁石厚さの下限は特になく、交換スプリング磁石としての機能が阻害されない程度の厚さを確保すればよいが、通常、0.01 μm 以上の厚さとする。

【0023】薄膜磁石の形状は特に限定されず、断面が直線状または弧状の板状体や、円筒等の筒状体などのいずれであってもよい。なお、筒状の薄膜磁石は、円柱状等の柱状体を回転させながらスパッタや蒸着を行うことにより、形成することができる。

【0024】本発明の薄膜磁石では、適切な組成を選択し、かつ組織構造を上記のように制御することにより、3kOe以上の保磁力と、12MGoe以上の最大エネルギー積とを得ることができる。また、磁氣的に異方性化することにより、さらに高い磁石特性を得ることも可能である。

【0025】次に、本発明の薄膜磁石の組成について、説明する。

【0026】本発明の薄膜磁石において、硬質磁性相および軟質磁性相の各組成は特に限定されないが、通常、硬質磁性相は、少なくともRおよびCo（Rは希土類元素である）または少なくともRおよびFeを主成分とすることが好ましく、軟質磁性相は、 α -Fe、Fe-Co、Fe-BまたはFe-Nを主成分とすることが好ましい。

【0027】両磁性相の好ましい組み合わせとしては、例えば以下に説明するものが挙げられる。

【0028】（1）硬質磁性相がR（Rは、Yを含む希土類元素の少なくとも1種である）、T（Tは、Fe、またはFeおよびCoである）およびBを含有し、軟質磁性相がTを含有する薄膜磁石

この薄膜磁石は、 $R_2T_{14}B$ 系の交換スプリング磁石である。 $R_2T_{14}B$ 系焼結磁石では、Rリッチ相が液相となって流動することにより焼結反応が進行するため、全体組成が一般に $R_2T_{14}B$ よりもRリッチとなるが、本発明の薄膜磁石では、硬質磁性相が実質的に $R_2T_{14}B$ から構成され、かつ、軟質磁性相が実質的にTから構成されるため、全体組成は $R_2T_{14}B$ よりもRプアとなる。

【0029】この薄膜磁石における各元素の好ましい含有量は、

R：4～10原子％、

B：5～25原子％

であり、残部が実質的にTである。

【0030】Rとしては、Nd、Pr、Tbのうち少なくとも1種、特にNdが好ましく、さらにDyを含むことが好ましいが、これらに加え、La、Ce、Gd、Er、Ho、Eu、Pm、Tm、Yb、Yのうち1種以上を含んでもよい。希土類元素の原料としては、ミッシュメタル等の混合物を用いることもできる。R含有量が少なすぎると硬質磁性相が少なくなって高保磁力が得られにくくなる。一方、R含有量が多すぎると、高残留磁束密度が得られにくくなるほか、コストアップを招く。

【0031】T中のCo量は30原子％以下とすることが好ましい。

【0032】B含有量が少なすぎると高保磁力が得られなくなり、B含有量が多すぎると高残留磁束密度が得られなくなる。

【0033】保磁力を改善するために、元素M^I（M^Iは、Al、Cr、Mn、Mg、Si、Cu、C、N

b、Sn、W、V、Zr、Ti、MoおよびGaの1種以上である）を添加してもよいが、元素M^Iの添加量が10原子％を超えると、磁化の低下が問題となる。

【0034】なお、軟質磁性相は、bcc構造のT相である。具体的には、実質的に α -Fe相であるか、 α -Fe相のFeの一部がCo、B、R等で置換されたもの、例えばFe₃B、Fe₂B等のFe-B系化合物などであるか、これらの混相であると考えられる。

【0035】（2）硬質磁性相がR（Rは、希土類元素の1種以上であり、Smを必ず含む）、T（Tは、Fe、またはFeおよびCoである）およびNを含有し、軟質磁性相がTを含有する薄膜磁石

この薄膜磁石は、希土類窒化磁石である。この薄膜磁石には、R、TおよびNのほか、さらに元素M^{II}（M^{II}は、Zr、Ti、V、Cr、Nb、Hf、Ta、Mo、W、Al、C、PおよびGaから選択される少なくとも1種の元素である）を含有することが好ましい。

【0036】硬質磁性相はR、TおよびNを主体とし、六方晶系のTbCu₇型結晶構造および／またはTh₂Zn₁₇型結晶構造をもち、これらの結晶構造に窒素が侵入した構造である。TbCu₇型結晶構造では、Rは主としてTbサイトに、Tは主としてCuサイトに存在する。M^{II}は、元素によっても異なるが、主としてTbサイトに存在し、Cuサイトに存在する場合もある。また、M^{II}は、軟質磁性相であるbcc構造T相に固溶することもあるが、M^{II}とTとで別の化合物を形成することもある。Th₂Zn₁₇型結晶構造では、Rは主としてThサイトに、Tは主としてZnサイトに存在する。M^{II}が置換するサイトは、M^{II}の種類によって異なると思われる。

【0037】軟質磁性相はbcc構造のT相および／またはNを含有するT相である。bcc構造T相は、実質的に α -Fe相であるか、 α -Fe相のFeの一部がCo、M^{II}、R等で置換されたものであるか、これらの混相であると考えられる。また、Nを含有するT相は、窒素の固溶体および／またはTの窒化物などから構成されると思われる。

【0038】なお、磁石中には、上記した硬質磁性相および軟質磁性相以外の結晶相として、Fe₃Zr相などが含まれることがある。

【0039】Rの含有量は好ましくは4～9原子％、より好ましくは5～7.5原子％である。Nの含有量は好ましくは10～20原子％、より好ましくは12～18原子％、さらに好ましくは13～18原子％、最も好ましくは13.5～18原子％である。M^{II}の含有量は好ましくは1～10原子％、より好ましくは2.5～5原子％である。そして、残部が実質的にTである。

【0040】Rの含有量が少なすぎると、保磁力が低くなる。一方、Rの含有量が多すぎるとbcc構造T相の量が少なくなって磁石特性が低くなり、また、高価なR

を多量に使用することになるため、安価な磁石が得られなくなる。Sm以外のRとしては、Y、La、Ce、Pr、Nd、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu等の1種以上を用いることが好ましい。硬質磁性相は $TbCu_7$ 型や Th_2Zn_{17} 型の結晶構造に窒素が侵入した構成であり、このような硬質磁性相ではRがSmであるときに最も高い結晶磁気異方性を示す。Smの比率が低いと結晶磁気異方性が低下し保磁力も低下するため、R中のSm比率は、好ましくは50原子%以上、より好ましくは70原子%以上とする。

【0041】N含有量が少なすぎると、キュリー温度の上昇、保磁力の向上、角形比の向上、飽和磁化の向上および最大エネルギー積の向上が不十分となり、N含有量が多すぎると、残留磁束密度が低下する傾向を示すと共に角形比が低くなって最大エネルギー積も低くなる。N含有量はガス分析法などにより測定することができる。

【0042】元素M^{II}が含まれないと、成膜時あるいは結晶化のための熱処理時に軟質磁性相の粗大な結晶粒が析出しやすくなる。これを均質で微細な組織構造とするためには、適当な条件で熱処理を施せばよいが、このときに許容される条件の幅が狭いため、元素M^{II}は基本的に含有されることが好ましい。また、元素M^{II}を添加することにより保磁力も向上する。ただし、M^{II}の含有量が多すぎると、残留磁束密度が低くなってしまふ。

【0043】上記各元素を除いた残部が実質的にTである。Tは、Feであるか、あるいはFeおよびCoである。Coの添加は特性を向上させるが、T中のCoの比率は50原子%以下であることが好ましい。Coの比率が50原子%を超えると残留磁束密度が低くなってしまふ。

【0044】(3) 硬質磁性相がR (Rは、希土類元素の1種以上である) およびCoを含有し、軟質磁性相がCoを含有する薄膜磁石

この薄膜磁石における好ましい組成は、

R: 6~15原子%

であり、残部が実質的にCoである。なお、Coの一部をFeやCu等の他の遷移元素で置換してもよいが、磁気特性の低下を抑えるためには、これらの元素によるCoの置換率を50原子%以下とすることが好ましい。

【0045】Rとしては、Sm、Y、La、Ce、Pr、Nd、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu等の1種以上が好ましく、少なくともSmが含まれることがより好ましい。

【0046】硬質磁性相は、実質的に R_2Co_{17} 、 RCO_7 または RCO_5 から構成されるか、これらの少なくとも2種を含む混相であり、軟質磁性相は、実質的にCoから構成される。なお、各相においてCoの一部が、上記したような他の元素で置換されていてもよい。

【0047】なお、上記(1)~(3)に示す薄膜磁石中には、上記した各元素のほか、微量添加物ないし不可

避的不純物として、例えば酸素、炭素、水素などが含まれていてもよい。

【0048】保護膜

希土類磁石は酸化されやすいので、薄膜磁石の表面には保護膜を設けることが好ましい。

【0049】保護膜の構成は特に限定されず、磁石組成に応じて適切な組成を選択し、十分な保護効果が得られるように厚さを決定すればよい。保護膜の具体例としては、金属膜、例えば、Ti、Ta、Cr、Mo、Ni等からなる膜；無機化合物膜、例えば、TiN、FeN、CrN等の遷移金属窒化物膜や、NiO、FeO等の遷移金属酸化物膜；有機化合物膜、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン、ポリエステル等からなる樹脂膜などが挙げられる。保護膜を金属や無機化合物から構成する場合、厚さは0.01~10 μ m程度とすることが好ましく、保護膜を有機化合物から構成する場合、厚さは3~10 μ mとすることが好ましい。

【0050】基板

本発明の薄膜磁石は、後述するように、スパッタ法などの物理的気相堆積法を用いて基板上に形成される。基板としては、ガラスや非磁性セラミックスなどの非磁性体や、Fe等の磁性体などのいずれを用いてもよい。例えば、磁気回路を構成するヨークを基板として利用することも可能である。

【0051】下地層

薄膜磁石と基板との間には、必要に応じ下地層を設けてもよい。磁石組成に応じた適当な下地層を設けることにより、後述するスパッタ時の基板加熱による薄膜磁石の磁気的な異方性化を促進することが可能である。下地層構成元素としては、例えばTi、Mo、Cr、Ta、Si、Wなどが好ましく、薄膜磁石の組成に応じ、格子定数のマッチングなどを考慮して適宜選択すればよい。下地層の厚さは、10~100nm程度とすることが好ましい。

【0052】製造方法

次に、本発明の薄膜磁石の製造方法を説明する。

【0053】本発明の薄膜磁石を製造するに際しては、物理的気相堆積法を利用し、硬質磁性相構成元素と軟質磁性相構成元素とを同時に基板上に堆積させる。

【0054】物理的気相堆積法としては、スパッタ法、蒸着法またはイオンプレーティング法が好ましく、特に、スパッタ法が好ましい。

【0055】スパッタ法における条件は特に限定されず、Ar等の希ガス雰囲気中において、硬質磁性相構成元素と軟質磁性相構成元素とを含有するターゲットを用いて、あるいはこれら元素の少なくとも1種を含有する複数のターゲットを用いて、スパッタを行えばよい。なお、前述したR、TおよびNを含有する薄膜磁石を製造する際には、スパッタ雰囲気中に窒素を導入して反応性スパッタを行い、窒化物薄膜を直接形成することも可能

であるが、通常は、スパッタにより合金薄膜を形成した後、後述する窒化処理を施す構成とする。

【0056】スパッタ法における基板温度は特に限定されないが、基板温度を制御することにより薄膜磁石の結晶性および結晶配向を制御することが可能である。例えば、基板温度を室温付近にした場合には、ほぼ均質なアモルファス状の薄膜が得られるため、結晶化および相分離のための熱処理が必須であるが、基板加熱を行った場合には、硬質磁性相と軟質磁性相とが分離した薄膜を形成することができる。結晶化のためには、基板温度を好ましくは300℃以上、より好ましくは400℃以上とする。ただし、基板温度が高すぎると、結晶相の成長により交換相互作用が働きにくくなって高保磁力が得られにくくなるので、基板温度は好ましくは800℃以下、より好ましくは750℃以下とする。また、基板温度をこのような範囲内において制御することにより、硬質磁性相の磁化容易軸を配向させることも可能である。

【0057】基板加熱により硬質磁性相の磁化容易軸を配向させる方法は、前述した $R_2T_{14}B$ 系組成および $R-T-N$ 系組成に適用することが好ましい。この方法における配向方向は磁石組成によって異なり、また、配向条件（下地層の種類、基板温度等）の影響も受けるが、通常、 $R_2T_{14}B$ 系組成では薄膜磁石主面にほぼ垂直となり、 $R-T-N$ 系組成では薄膜磁石の面内方向となる。

【0058】また、前述した $R-Co$ 系組成では、基板加熱ではなく成膜時の配向用磁場印加により磁化容易軸を配向させることが好ましい。この場合の配向方向は、通常、印加した磁場の方向となる。

【0059】アモルファス状の薄膜を形成した後、結晶化のための熱処理を施す。この熱処理の条件は、所望の結晶組織が得られるように、組成に応じて適宜決定すればよいが、通常、処理温度は好ましくは300～800℃、より好ましくは400～750℃とし、処理時間は好ましくは0.01～10時間、より好ましくは0.05～5時間とする。熱処理は、薄膜の酸化を防ぐために Ar 、 He 等の不活性ガス雰囲気中や真空中で行うことが好ましい。この熱処理により、硬質磁性相または窒化により硬質磁性相となる相と、軟質磁性相とが析出する。熱処理温度が低すぎると、結晶化および相分離が不十分となりやすい。一方、熱処理温度が高すぎると、軟質磁性相が成長しすぎて保磁力が低下しやすくなり、また、組成によっては異相が生じやすくなる。

【0060】なお、スパッタ法により形成した薄膜が結晶化している場合でも、必要に応じ熱処理を施してもよい。例えば、熱処理を施すことにより、異相を削減ないし消去することが可能である。このような結晶組織制御のための熱処理は、上記した結晶化のための熱処理と同様な条件で行えばよい。

【0061】前述した R 、 T および N を含有する薄膜磁

石を作製する場合には、通常、結晶化のための熱処理後に、窒化処理を施す。なお、結晶組織制御のための熱処理を行う場合には、この熱処理の後に窒化処理を施す。窒化処理は、窒素ガス雰囲気中で薄膜に熱処理を施すことにより行う。この窒化処理により、 $TbCu_7$ 型結晶等の結晶相中に窒素原子が侵入して侵入型の固溶体が形成され、硬質磁性相となる。窒化処理の際の処理温度は、好ましくは350～700℃、より好ましくは350～600℃であり、処理時間は、好ましくは0.1～300時間である。窒素ガスの圧力は、0.1気圧程度以上とすることが好ましい。なお、窒化処理に高圧窒素ガスを用いたり、窒素ガス+水素ガスを用いたり、アンモニアガスを用いたりすることもできる。

【0062】用途

本発明の薄膜磁石の用途は特に限定されず、小型化が要求される各種機器に適用することができる。例えば、超小型モータのステータや、永久磁石バイアス型のMRヘッド（磁気抵抗効果型ヘッド）のバイアス磁界印加用磁石、小型アクチュエータ、磁気センサなどに好適である。モータのステータに適用する場合には、膜面に垂直に磁化容易軸を配向させたものが好ましく、バイアス磁界印加用薄膜に適用する場合には、膜の面内方向に磁化容易軸を配向させたものが好ましい。

【0063】

【実施例】実施例1

下記表1に示される薄膜磁石サンプルを、RFマグネトロンスパッタ法を利用して作製した。まず、真空槽内を 6×10^{-6} Torr以下まで減圧し、次に、プレスパッタを15分間行ってターゲット表面の酸化物を除去した後、合金薄膜を形成した。なお、ターゲットは、アーク溶解により製造した合金インゴットを粉砕した後、ホットプレスすることにより製造した。基板にはガラスを用いた。基板の加熱は行わなかった。スパッタ雰囲気は5mTorrの Ar ガスとし、投入電力は250Wとした。

【0064】このようにして得られた合金薄膜は、厚さ1 μm であり、すべてアモルファス状態であった。

【0065】次に、各合金薄膜に、結晶化のための熱処理を施し、薄膜磁石サンプルとした。表1に、熱処理の最適条件、すなわち、最も高い最大エネルギー積が得られたときの条件を示す。各サンプルの組成（全体組成）を表1に示す。組成は、ICPにより調べた。

【0066】これらのサンプルの残留磁化（ σ_r ）、保磁力（ H_cJ ）、最大エネルギー積〔 $(BH)_{max}$ 〕を、VSMにより測定した。測定方向は膜面に平行な方向とした。結果を表1に示す。なお、表1に示す磁気特性は、熱処理を最適条件で行った場合のものである。

【0067】各サンプルをX線（ $Cu-K\alpha$ 線）回折およびTEM-EDSにより調べたところ、硬質磁性相（ $Nd_2Fe_{14}B$ 型結晶相）と軟質磁性相（bcc構造 $\alpha-Fe$ 相）とを含む多結晶複合組織となっており、ア

モルファス相は実質的に消失していた。TEM-EDXにより求めた軟質磁性相の平均結晶粒径およびサンプル中の軟質磁性相の存在比率を、表1に示す。なお、各サンプルの硬質磁性相の平均結晶粒径は、20~50nmの

範囲にあった。

【0068】

【表1】

表 1

サンプル No.	磁石組成 (原子%)					σ_r (emu/g)	HcJ (kOe)	(BH)max (MGOe)	軟質磁性相		熱処理 条件
	Nd	B	M ^I	Fe	Co				結晶粒径 (nm)	比率 (体積%)	
101	4.5	20.5	Si:1.0	残部	—	123.6	3.1	13.2	20~40	70	650℃、10min.
102	4.0	20.4	Ga:1.0	残部	—	124.1	3.8	14.0	20~40	80	650℃、10min.
103	5.0	20.8	Cr:5.0	残部	5.0	111.6	4.5	13.0	25~45	50	670℃、10min.
104	9.1	6.0	V:1.0	残部	8.0	121.1	5.4	17.6	20~40	25	650℃、10min.
105	9.5	6.0	V:1.0	残部	5.0	120.0	6.1	18.5	20~40	20	650℃、10min.

【0069】表1から、単層のスパッタ膜において高特性の交換スプリング磁石が実現することがわかる。

【0070】実施例2

下記表2に示される薄膜磁石サンプルを作製した。

【0071】まず、ターゲットの組成を変更したほかは実施例1と同条件で合金薄膜を形成した。得られた合金薄膜は、厚さ1 μ mであり、すべてアモルファス状態であった。

【0072】次に、各合金薄膜に、結晶化のための熱処理を施した。表2に、熱処理条件を示す。この熱処理条件は、表1と同様に最適条件である。

【0073】次に、各薄膜に窒化処理を施し、薄膜磁石サンプルとした。窒化処理は、窒素ガス雰囲気中において400℃で10時間加熱することにより行った。各サンプルの組成を表2に示す。組成は、ICPにより調べた。ただし、N量はガス分析により求めた。

【0074】各サンプルをX線(Cu-K α 線)回折お

よびTEM-EDSにより調べたところ、硬質磁性相(TbCu₇型結晶相またはTh₂Zn₁₇型結晶相)と軟質磁性相(bcc構造 α -Fe相)とを含む多結晶複合組織となっており、アモルファス相は実質的に消失していた。なお、硬質磁性相がTh₂Zn₁₇型結晶相であったのは、サンプルNo.206だけであった。TEM-EDXにより求めた軟質磁性相の平均結晶粒径およびサンプル中の軟質磁性相の存在比率を、表2に示す。なお、各サンプルの硬質磁性相の平均結晶粒径は、20~50nmの範囲にあった。

【0075】これらのサンプルの磁気特性を実施例1と同様に測定した。結果を表2に示す。なお、表2に示す磁気特性は、熱処理を最適条件で行った場合のものである。

【0076】

【表2】

表 2

サンプル No.	磁石組成 (原子%)					σ_r (emu/g)	HcJ (kOe)	(BH)max (MGOe)	軟質磁性相		熱処理 条件
	Sm	M ^{II}	N	Fe	Co				結晶粒径 (nm)	比率 (体積%)	
201	7.0	Zr:3.0	16	残部	4.0	102.3	8.8	16.5	20~40	15	700℃、0.6h
202	6.7	Zr:3.0	15	残部	—	100.2	8.5	15.8	30~50	20	700℃、0.6h
203	7.0	Zr:3.0 Ga:0.5	15	残部	4.0	101.5	10.0	16.8	20~40	17	700℃、0.5h
204	6.0	Zr:3.0	14	残部	4.0	106.4	7.2	14.2	30~50	30	700℃、0.5h
205	7.5	Zr:3.0	17	残部	4.0	98.4	10.2	15.0	20~40	10	700℃、0.5h
206	8.0	—	13	残部	—	113.7	3.2	14.0	30~50	25	650℃、0.5h

【0077】表2から、この組成系においても、単層のスパッタ膜において高特性の交換スプリング磁石が実現することがわかる。

【0078】実施例3

下記表3に示される薄膜磁石サンプルを作製した。

【0079】まず、ターゲットの組成を変更したほかは

実施例1と同条件で合金薄膜を形成した。得られた合金薄膜は、厚さ1 μ mであり、すべてアモルファス状態であった。

【0080】次に、各合金薄膜に、結晶化のための熱処理を施し、薄膜磁石サンプルとした。表3に、熱処理条件を示す。この熱処理条件は、表1と同様に最適条件で

ある。各サンプルの組成を表 3 に示す。組成は、I C P により調べた。

【0081】各サンプルをX線(Cu-K α 線)回折およびTEM-EDSにより調べたところ、硬質磁性相(Sm₂Co₁₇型結晶相および/またはSmCo₅型結晶相)と軟質磁性相(Fe相、Co相、Fe-Co相)とを含む多結晶複合組織となっており、アモルファス相は実質的に消失していた。TEM-EDXにより求めた軟質磁性相の平均結晶粒径およびサンプル中の軟質磁性相

の存在比率を、表 3 に示す。なお、各サンプルの硬質磁性相の平均結晶粒径は、20~60nmの範囲にあった。

【0082】これらのサンプルの磁気特性を実施例 1 と同様にして測定した。結果を表 3 に示す。なお、表 3 に示す磁気特性は、熱処理を最適条件で行った場合のものである。

【0083】

【表 3】

表 3

サンプル No.	磁石組成 (原子%)				σ_r (emu/g)	HcJ (kOe)	(BH)max (MGOe)	軟質磁性相		熱処理 条件
	Sm	Cu	Co	Fe				結晶粒径 (nm)	比率 (体積%)	
301	10.0	10.0	残部	10.0	97.4	6.0	15.0	20~40	35	600℃、10min.
302	11.0	—	残部	40.0	105.0	4.5	13.5	30~50	30	600℃、10min.
303	10.0	—	残部	—	85.2	8.0	14.0	20~40	35	750℃、10min.

【0084】表 3 から、この組成系においても、単層のスパッタ膜において高特性の交換スプリング磁石が実現することがわかる。

【0085】なお、スパッタの際に基板を550℃に加熱したほかは上記実施例 1 および実施例 2 と同様にして薄膜磁石サンプルを作製したところ、硬質磁性相の磁化容易軸の配向が認められた。配向の方向は、実施例 1 の組成のサンプルでは膜面に垂直な方向であり、実施例 2

の組成のサンプルでは、膜の面内方向であった。また、スパッタの際に基板の面内方向に3kOeの磁場を印加したほかは上記実施例 3 と同様にして薄膜磁石サンプルを作製したところ、面内方向に磁化容易軸の配向が認められた。

【0086】以上の実施例から、本発明の効果が明らかである。